Ueber die

N-Oxychlorphosphine der aromatischen Amine

und

einige Derivate derselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Gustav Schulze

aus Magdeburg.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1894.

Referent: Herr Prof. Dr. **A. Michaelis.**

Dem Andenken

seiner verstorbenen theuren Eltern

in

Liebe und Dankbarkeit

ehrfurchtsvoll gewidmet

vom

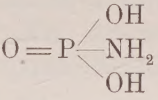
Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0193

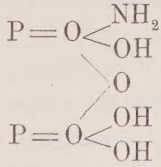
Einleitung.

Derivate von Phosphorsäuren, in denen eine oder mehrere Hydroxylgruppen durch das Radical NH_2 oder durch die entsprechende Radicale von Aminen ersetzt waren, sind schon mehrfach der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. So sollte nach H. Schiff[1] beim Zusammentreffen von Ammoniak mit Phosphorpentachlorid eine Monoamido-orthophosphorsäure entstehen, und zwar als ein fester, in Wasser löslicher Körper.



Monoamido-o-phosphorsäure.

Spätere erneute Untersuchungen von Gladstone[2] zeigten, dass dieser Säure nicht obige Zusammensetzung zukomme, sondern dieselbe als eine Pyrophosphaminsäure

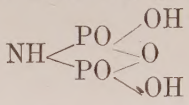


anzusehen sei.

[1] Annalen 101, S. 300.

[2] Quaterley Journal of the Chemical Society of London 3, 1.

Durch die Beobachtung von Mente[1], dass die Pyrophosphaminsäure Gladstone's beim Kochen mit Barytwasser kein Ammoniak entwickelte, kam dieser Forscher zu dem Schluss, dass überhaupt keine Amidgruppe in dieser Säure vorhanden sei, sondern statt derer eine Imidgruppe. Er stellte deshalb folgende Formel dafür auf:



Imido-diphosphorsäure.

Er erhielt dieselbe durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf carbaminsaures Ammonium.

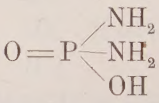
In jüngster Zeit nun zeigte N. Stokes[2], dass durch Behandeln des Monochlorides der Diphenylphosphorsäure mit Ammoniak und Verseifung des resultirenden Monoamidoesters mit kaustischem Kali die gesuchte

Monoamido-o-phosphorsäure

entsteht.

Auf ähnliche Weise erhielt N. Stokes aus dem Dichlorid der Phenylphosphorsäure die

Diamido-ortho-phosphorsäure



Diese Säure ist besonders dadurch interessant, dass sie nicht nur die gewöhnlichen Salze liefert, sondern auch auf dem Wege der Addition von Basen Salze des Diamids der pentabasischen Phosphorsäure

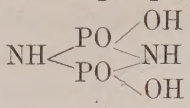
der Diamidotrihydroxylphosphorsäure liefert.

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid in Benzollösung auf überschüssiges carbaminsaures Ammonium stellte

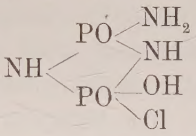
[1] Annalen 248, 241.

[2] Berichte XXVII, 8565.

Mente eine Diimido-diphosphorsäure

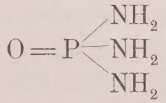


dar, nachdem dieselbe schon vorher von Gladstone durch Sättigen von Phosphoroxychlorid mit gasförmigem Ammoniak bei 0° erhalten war. Sättigte Gladstone jedoch das Phosphoroxychlorid bei 100° mit Ammoniakgas, so entstand eine Diimidophosphormonaminsäure



und zwar als Chlorid. Ihre Existenz wurde von A. Mente bestätigt, der auch den Nachweis führte, dass die von H. Schiff beschriebene Triamidoorthophosphorsäure mit der Diimidophosphormonaminsäure identisch ist.

Das wirkliche Phosphorsäuretriamid



ist erst durch G. Wurtz dargestellt, der es durch Behandeln von Phosphoroxychlorid mit wässerigem Ammoniak erhielt.

Organische Amide der Phosphorsäure sind aus der aliphatischen Reihe noch nicht bekannt geworden, eine Anzahl dagegen aus der aromatischen Reihe. So stellte H. Schiff[1] das Orthophosphorsäureanilid $PO(C_6H_5NH)_3$ dar, ohne es jedoch weiter zu untersuchen. Später studirten A. Michaelis und von Soden[2] dieselbe näher, um sie mit dem isomeren Triamidotriphenylphosphinoxyd $(C_6H_4NH_2)_3P=O$ zu vergleichen.

Die entsprechenden homologen Säuren, das Ortho-

[1] Annalen 101, S. 303.

[2] Annalen 229, S. 335.

phosphorsäureorthotoluid und das Orthophosphorsäureparatoluid wurden von P. Rudert[1] dargestellt.

Diese tertiären Phosphine bilden sehr beständige Körper, von denen auch Brom und Nitrosubstitutionsproducte erhalten wurden. Das salzsaure Salz des Phosphorigsäuretrianilids

$$P(NH\,C_6H_5)_3\,3\,HCl$$

will Tait[2] beim Erwärmen von Anilin mit Phosphortrichlorid erhalten haben. Durch Zusatz von Alkali gelang es ihm jedoch nicht, das freie Anilid abzuscheiden, da beim Zusatz von Kalilauge nach seinen Angaben freies Anilin entstand. Später fanden Jackson und Mencke[3], das beim Vermischen von Phosphortrichlorid mit Anilin sich wahrscheinlich das Chlorid der monoanilidophosphorigen Säure $PCl_2\,C_6H_5NH$ bildete, da beim Erhitzen der Substanz sich salzsaures Anilin verflüchtigte und das Chlorid der dianilidophosphorigen Säure $PCl(C_6H_5NH)_2$ zurückblieb. Durch Alkohol entstand aus diesem Chlorid die freie Dianilidophosphorigesäure.

Nach den Untersuchungen von A. Michaelis und G. Schröter entsteht durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf salzaures Anilin eine interessante, schön krystallisirende Verbindung $C_6H_5N{=}PCl$, die dem Diazobenzolchlorid entsprechend zusammengesetzt ist.

Eine Dianilido-ortho-phosphorsäure ist von A. Michaelis und von Soden[4] beschrieben worden, während die ihr entsprechenden homologen Säuren, die Di-paratoluido-o-phosphorsäure

$$(C_6H_4\,CH_3\,NH)_2\,P{<}^{O}_{OH}$$

und die Di-o-toluido-o-phosphorsäure P. Rudert[5] er-

[1] P. Rudert, Inaug.-Dissert. Rostock 1892.
[2] American Chemical-Journal, Vol. 61889.
[3] Zeitschrift für Chemie 1865, S. 648.
[4] Annalen 229, S. 335.
[5] Inaug.-Dissert. Rostock 1892.

halten hat. Eine Monoanilido- oder Monotoluido-o-phosphorsäure darzustellen, gelang jedoch weder A. Michaelis und von Soden noch P. Rudert. Dagegen erhielten O. Wallach und Heymer[1] durch Zutropfen von Anilin und Phenol zu Phosphoroxychlorid und Behandeln des entstandenen Productes mit Natronlauge den Phenylester derselben

$$C_6H_5NHP\begin{matrix}=O\\ (OC_6H_5)_2\end{matrix}.$$

Auf Veranlassung von Herrn Prof. A. Michaelis habe ich nun die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf aromatische Amine weiter untersucht, indem ich nicht, wie von Soden und P. Rudert, vom freien Anilin ausging, sondern, angeregt durch die energische Einwirkung des Thionylchlorides auf salzsaures Anilin, auch dieses Salz bei meinen Untersuchungen benutzte. Die Reaction ging in der That leicht vor sich, indem bei Anwendung von je einem Molekül salzsauren Anilins und Phosphoroxychlorids das Monoanilidophosphorsäurechlorid

$$C_6H_5NHP\begin{matrix}=O\\ Cl_2\end{matrix}$$

entstand. Aus diesem Chlorid erhielt ich mit trockenem Phenol denselben Ester wie O. Wallach und Th. Heymer. Um bei der grossen Zahl der noch zu erwartenden Verbindungen eine schleppende Bezeichnung zu vermeiden, bezeichne ich dieselben auf Vorschlag von Herrn Prof. A. Michaelis als „n-Oxychlorphosphine", wobei der vorgesetzte Buchstabe n oder N dieselben von den Oxychlorphosphinen der Kohlenwasserstoffe $C_6H_5PO Cl_2$ oder $C_6H_4NH_2PO Cl_2$[2] oder anderen Phosphorsäurechloriden, deren ebenfalls schon eine Anzahl bekannt geworden sind, unterscheiden soll, ähnlich wie dies bei den substituirten Indolen geschieht.

Nach O. Wallach[3] nämlich entsteht durch Ein-

[1] Berichte der Chem. Ges. 1875.

[2] Michaelis und Schenk. Annalen 260, 1.

[3] Annalen 184, 16 und 26.

wirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxamethan die schön krystallisirende Verbindung

$$\begin{array}{l} CO \cdot OC_2H_5 \\ | \\ CCl_2 NHPOCl_2, \end{array}$$

auf Trichloracetamid die unzersetzt destillirbare, aber nicht unverändert umkrystallisirbare Verbindung

$$CCl_3 CCl : NPOCl_2.$$

Die durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichloracetamid erhaltene analoge Verbindung ist dagegen nicht mehr destillirbar.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Sulfanilsäure erhielt Laar[1] das Chlorid

$$C_6H_4 \begin{array}{l} SO_2Cl \\ NHPOCl_2, \end{array}$$

aus welchem er auch die entsprechenden Ester erhalten konnte.

Diese Verbindungen enstehen hier offenbar durch die Wirkung des zuerst gebildeten Phosphoroxychlorides auf das Amid oder Imid, eine Reaction, welche bei der wenig basischen Natur der Amide hier nicht, wie bei den Aminen, zu den dem Phosphorsäureanilid entsprechenden Körpern führen konnte.

Die leichte Bildung aller dieser Körper, sowie ihre grosse Beständigkeit beweisen die grosse Affinität des Phosphors zum Stickstoff, die noch eine Reihe interessanter Körper voraussehen lässt.

[1] Journal f. pract. Chemie [2] 20, 250.

Experimenteller Theil.

Wie schon in der Einleitung angeführt wurde, versuchten 1878 A. Michaelis und von Soden eine Monoanilidophosphorsäure darzustellen, indem sie auf einen grossen Überschuss von Phosphoroxychlorid mit wasserfreiem Äther verdünntes Anilin einwirken liessen. Es gelang ihnen jedoch nicht, das Chlorid $C_6H_5NHPOCl_2$ oder durch Verseifung desselben die zugehörige Säure zu erhalten.

Die Wiederholung des Versuches bestätigte die Angaben von Soden's, doch gelang es mir durch mehrtägiges Kochen des Reactionsproductes, das n-Oxychlorphosphin zu erhalten. Dasselbe entstand aber hier offenbar, wie ich nachstehend zeigen werde, erst durch die Einwirkung des überschüssigen Phosphoroxychlorides auf das als Nebenproduct bei obigem Processe erhaltene salzsaure Anilin, indem durch dasselbe eine verzögerte Einwirkung herbeigeführt wurde. Es war dies um so wahrscheinlicher, als auch andere anorganische Säurechloride, wie z. B. das Thionylchlorid, nach den Untersuchungen von Michaelis energisch auf salzsaures Anilin einwirken. Hierdurch angeregt, habe ich nun versucht das n-Oychlorphosphin durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salzsaures Anilin zu erhalten, und gefunden, dass sich dasselbe in der That auf folgende Weise leicht darstellen lässt.

Anilin-n-Oxychlorphosphin.

$C_6 H_5 N H P O Cl_2$.

Ein Molekül fein gepulvertes trockenes salzsaures Anilin wurde mit zwei Molekülen Phosphoroxychlorid ungefähr 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Während dieser Zeit entwich reichlich Salzsäuregas, indem der vorher breiartige Kolbeninhalt nach und nach in eine klare dicke Flüssigkeit überging, die beim Erkalten nur langsam erstarrte. Die dicke ölige Masse wurde deshalb am besten mit trocknem Petroläther übergossen und stehen gelassen, wobei nach kurzer Zeit der ganze Inhalt krystallinisch wurde. Der Krystallbrei wurde dann abgesogen, mit Petroleumäther abgespült und aus heissem Benzol umkrystallisirt.

Das n-Oxychlorphosphin liess sich auch durch Erhitzen des Gemisches auf dem Sandbade erhalten. Die Einwirkung ging hierbei bedeutend schneller vor sich, doch erstarrte die so erhaltene dicke zähe Masse sehr schwer und erst nach einigen Tagen, so dass ich die Darstellung auf dem Wasserbade vorzog.

Das n-Oxychlorphosphin des Anilins bildet rasch ausgeschieden grosse Krystalle, die ihrem optischen Verhalten nach dem triklinen System angehören und eine Combination von Orthopinakoid, Klinopinakoid und Basis darstellen. Sie schmelzen bei 84° C. und rauchen an der Luft nicht.

Das n-Oxychlorphosphin ist im luftverdünnten Raum nur theilweise unzersetzt destillirbar, indem es zwar anfangs unverändert übergeht, aber rasch ein grosser Theil des Körpers unter fortwährendem Steigen des Thermometers in eine aufgeblähte glasige Masse verwandelt wird. Mit Wasser übergossen, wird die Verbindung in der Kälte nur langsam gelöst; beim Erwärmen schmilzt sie, und das schwere Öl zersetzt sich unter dem Wasser nun lebhaft. Beim Lösen in concentrirter Ammoniakflüssigkeit zeigt die Lösung nicht sogleich die

Reactionen der Phosphorsäure, so dass sich zunächst vielleicht ein Salz der Anilin-n-phosphinsäure zu bilden scheint. Versucht man jedoch die freie Säure abzuscheiden, so entsteht allerdings ein weisser Niederschlag, der aber schnell wieder verschwindet. In der Lösung ist dann Anilinsalz und Phosphorsäure nachzuweisen.

Auch die Methode von Anschütz, durch Erhitzen des Oxychlorids mit entwässerter Oxalsäure zu der entsprechenden Säure zu gelangen, versagte. Beide Componenten wurden hierzu im Molekularverhältniss in Xylollösung gekocht. Die Reaction ging sehr bald vor sich, indem reichlich Salzsäuregas entwich und sich ein fester krystallinischer Körper abschied; derselbe erwies sich bei näherer Untersuchung als Oxanilid. Eine Anilin-n-phosphinsäure scheint demnach als freie Säure nicht zu existiren. Dagegen entstehen leicht durch Behandeln mit Alkohol oder mit Phenolen ihre Ester.

Die Analyse des Anilin-n-oxychlorphosphins gab nach sorgfältigem Abpressen der frisch umkrystallisirten Verbindung folgende Resultate:

Stickstoffbestimmung.

0,3255 g Substanz gaben 19 ccm N bei einem Barometerstande von 770 mm und einer Temperatur von 13° C.

Gefunden:	Berechnet:
N = 6,98 %	6,66 %

Chlorbestimmung No. I.

0,3645 g Substanz gaben 0,4620 g Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 33,5 %	33,8 %

Chlorbestimmung No. II.

0,5765 g Substanz gaben 0,6985 g Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 33,54 %	33,80 %

Phosphorbestimmung No. I.

0,5035 g Substanz gaben 0,2610 g $Mg_2 P_2 O_7$ entsprechend einem Gehalte von

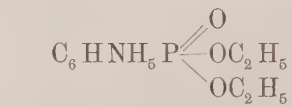
Berechnet:	Gefunden:
P = 14,76 %.	14,47 %.

Phosphorbestimmung No. II.

0,5845 g Substanz gaben 0,3090 g $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend einem Gehalte von

Berechnet:	Gefunden:
P = 14,76 %.	14,78 %.

Anilin-n-phosphinsäureaethylester.



In einem Ueberschuss von absolut wasserfreiem Alkohol wurden 5,0 g Anilin-n-oxychlorphosphin gelöst und das Ganze in einem Kölbchen vorsichtig über freier Flamme erwärmt. Schon unter dem Siedepunkt des Alkohols begann die Veresterung, indem ein starkes Aufwallen der Flüssigkeit stattfand. Man entfernt deshalb zweckmässig das Kölbchen von der Flamme, sobald eine Reaction beginnt, und lässt dieselbe dann ruhig verlaufen. Nach ein- bis zweimaliger erneuter schwacher Erwärmung ist die Reaction vollendet. Zur Trennung des Esters vom überschüssigen Alkohl eignet sich am besten Wasser. Die Lösung wird deshalb in einen Scheidetrichter mit Wasser gegossen und tüchtig durchgeschüttelt. Beim Absetzen sinkt dann der Ester als schweres Oel zu Boden; er wird mit Aether ausgeschüttelt, die Lösung über kohlensaurem Kali getrocknet und dann verdunstet. Der Ester hinterbleibt hierbei in Form zarter blättriger Krystalle, die von einer geringen Menge eines flüssigen Bestandtheiles durch Trocknen auf Thonscherben befreit werden. Beim längeren Aufbewahren färben sie sich leicht röthlichgelb. Aus Aether umkrystallisirt bildet der Ester, weisse Blätter,

die sich durch grosse Weichheit auszeichnen. Sie sind in Aether, Alkohol und Chloroform sehr leicht, in kaltem Wasser unlöslich; beim Erwärmen tritt Lösung unter Zersetzung ein, von kalten Alkalien und Säuren wird er nur langsam verseift, schneller in der Hitze. Der Schmelzpunkt liegt bei 93°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

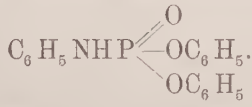
0,2318 g Substanz gaben 0,4485 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von

Gefunden:	Berechnet:
C = 52,77 %	52,43 %

und 0,1474 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
H 7,06 %.	7,98 %.

Anilin-n-phosphinsäurephenylester.



O. Wallach und Th. Heymer[1] erhielten denselben Ester, indem sie gleiche Gewichtsmengen entwässertes Phenol und Anilin tropfenweise auf die berechnete Menge Phosphoroxychlorid einwirken liessen. Nach Beendigung der heftigen Reaction erhielten sie ein halbfestes Product, das, mit heissem Wasser ausgezogen, eine teigartige Masse hinterliess. Dieselbe wurde abwechselnd mit Natronlauge und Salzsäure behandelt, um freies Phenol und Anilin zu entfernen. Aus der jetzt körnigen und festen Masse erhielten sie nach mehrmaliger Umkrystallisation den Ester rein.

Die Wiederholung des obigen Versuches bestätigte die Angaben von Wallach und Heymer und zeigte die Identität des so erhaltenen Esters mit dem von mir auf folgende Weise erhaltenen.

[1] Berichte 8, 1235.

Zwei Moleküle reines durch Destillation im Vacuum von Wasser befreites Phenol wurden mit einem Molekül Anilin-n-oxychlorphosphin in einem kleinen Kölbchen auf dem Oelbade von ca. 200° C. erhitzt. Bald nach der Verflüssigung trat lebhafte Reaction und damit starke Entwickelung von Salzsäuregas ein. Die Reaction wurde ab und zu durch Entfernen der Flamme etwas gemildert, um die Temperatur nicht zu hoch steigen zu lassen, weil sonst leicht eine Zersetzung des n-Oxychlorphosphins eintritt. Als Endproduct hinterblieb ein dickes, bald erstarrendes Oel, das sich in einem gleichen Volumen absoluten Alkohols leicht löste. Schon beim Erkalten schied sich der Ester in farblosen, durchsichtigen, wohlausgebildeten, sechsseitigen Tafeln vom Schmelzpunkt 129° aus. Der Ester reagirt vollkommen neutral, ist unlöslich in Säuren und Alkali, fast garnicht in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Bei der Destillation zerfällt er unter Abgabe von Phenol und Anilin, während eine glasige Masse zurückbleibt. Eine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,2130 g Substanz lieferten 0,5231 g CO_2 und 0,090 g H_2O, hieraus berechnet, ergiebt:

Gefunden:	Berechnet:
C = 66,9 %	66,95 %
H = 4,7 %.	4,9 %.

Anilin-n-phosphinsäure para-kresylester.

$$C_6H_5NHP\begin{cases} O \\ OC_6H_4CH_3 \\ OC_5H_4CH_3 \end{cases} \quad 1.4.$$

Aehnlich wie Phenol wirkt auch Parakresol leicht auf das Anilin-n-oxychlorphosphin ein, doch muss die Temperatur etwas erhöht werden, wodurch leicht eine Zersetzung des Anilin-n-Oxychlorphosphins und dadurch Harzbildung eintritt.

Zwei Moleküle entwässertes Parakresol wurden mit

einem Molekül Anilin-n-oxychlorphosphin auf 220° im Oelbade erhitzt und die Temperatur genau inne gehalten. Die Veresterung begann sofort nach der Verflüssigung, und nach Verlauf einer halben Stunde war die Reaction beendet. Sobald sich das entstandene dicke Oel etwas abgekühlt hatte, löste ich es in Alkohol und kochte die Lösung mit frisch geglühter Thierkohle. Die Lösung ist dann nach dem Filtriren farblos und hinterlässt beim Verdunsten den Ester in Form prachtvoller hexagonaler Krystalle, die in Aether und Chloroform leicht, in Wasser und Säuren, sowie in Alkalien unlöslich waren. Der Schmelzpunkt liegt bei 133° C. Der Ester ist leicht verbrennlich und gab eine Elementaranalyse folgende Werthe:

0,1865 g Substanz lieferten 0,4620 g CO_2 und 0,0925 g H_2O, hieraus berechnet sich

	Gefunden:	Berechnet:
C =	67,60 %	67,90 %
H =	5,51 %.	5,66 %.

Dianilin-n-oxychlorphosphin.

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix} \!\!>\!P\!=\!\begin{matrix} O \\ Cl. \end{matrix}$$

A. Michaelis und von Soden[1] erhielten das Dianilin-n-oxychlorphosphin im Gemisch mit dem Orthophosphorsäureanilid, indem sie auf mit Aether verdünntes Phosphoroxychlorid freies Anilin einwirken liessen oder auch durch directes Zusammenbringen von Anilin und überschüssigem Phosphoroxychlorid. Das nach ihrer Meinung leicht veränderliche Chlorid wurde nicht isolirt, sondern gleich weiter in die entsprechende Säure übergeführt.

Eine mehrmalige und verschieden abgeänderte Wiederholung dieser Versuche zeigte, dass sich so allerdings etwas Dianilin-n-oxychlorphosphin bildete, aber in so geringen Mengen, dass die Methode zur Reindarstellung des

[1] Annalen 229, S. 338.

Dianilin-n-oxychlorphosphins nicht geeignet war. Eine bessere Ausbeute erhielt ich auf folgende Weise:

Zwei Moleküle völlig reines, staubtrockenes und staubfeines salzsaures Anilin wurden mit einem Molekül Phosphoroxychlorid 48 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Unter lebhafter Salzsäuregasentwicklung verschwand das salzsaure Anilin zum grössten Theil, indem eine schwach gelbliche Lösung zurückblieb. Die Erwärmung wurde dann abgebrochen und enthielt jetzt die Lösung neben dem Anilin-n-oxychlorphosphin ca. 15—20 % des Dianilin-n-oxychlorphosphins neben unverändertem salzsauren Anilin.

Da das Dianilin-n-oxychlorphosphin, wie spätere Versuche zeigten, durch Wasser nicht zersetzt wurde, so verzichtete ich in der Regel auf die Gewinnung der primären Verbindung, indem ich das Ganze mit heissem Wasser behandelte, wodurch das Oxychlorphosphin und das salzsaure Anilin entfernt wurden. Das Dianilin-n-oxychlorphosphin blieb als harzige Masse zurück. Aus derselben wurde mit heissem Alkohol eine gesättigte Lösung hergestellt und dieselbe in flache Schalen ausgegossen. Das Dianilin-n-oxychlorphosphin krystallisirte sofort in kleinen, zu Drusen vereinigten spitzen Nadeln aus; geringe Mengen harziger Verunreinigungen blieben im Alkohol gelöst und wurden durch Absaugen entfernt.

Die Verbindung schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 174° C. Sie ist in Aether, Benzol und Chloroform unlöslich, leicht dagegen und unverändert in Alkohol, Wasser zersetzt das n-Oxychlorphosphin nicht, dagegen Säuren beim Erwärmen; Alkalien führen es in ein Salz der Dianilin-n-phosphinsäure über.

$$(C_6H_5NH)_2POCl + 2KOH = KCl$$
$$+ (C_6H_5NH)_2P\begin{matrix}O\\OK\end{matrix} + H_2O.$$

Chlorbestimmung No. I:

0,2590 g Substanz gaben 0,1380 Ag Cl = Cl = 13,17 %.

Chlorbestimmung No. II:

0,2085 g Substanz gaben 0,1165 g $AgCl = 13,5\,\%$ Cl.

Phosphorbestimmung.

0,1875 g Substanz lieferten 0,0752 g $Mg_2P_2O_7 = P = 11,25\,\%$.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet:
Cl	13,17,	13,50.	13,30.
P	11,25.		11,60.

Dianilin-n-phosphinsäure.

$$(C_6H_5NH)_2P\begin{cases}O\\OH.\end{cases}$$

Aus dem Gemisch des Dianilin-n-oxychlorphosphins und dem Orthophosphorsäuretrianilid erhielten A. Michaelis und von Soden durch Kochen mit Natronlauge das Natriumsalz der Dianilin-n-phosphinsäure. Durch Zusatz von Salzsäure zu der wässrigen Lösung des Natriumsalzes erhielten sie die freie Säure als weisses bei 196—197° schmelzendes Pulver. Da ich das Chlorid der Säure isolirt hatte, so gelang es mir leicht, durch Zersetzung desselben mit Natronlauge das Natriumsalz rein zu erhalten. Nach schwachem Ansäuren mit Salzsäure fiel die Dianilin-n-phosphinsäure in prachtvoll perlmutterglänzenden grossen Schuppen aus, die sich, im Wasser schwimmend, zu grossen Drusen vereinigten. Nach dem Trocknen besassen sie prächtigen Silberglanz. Ihr Schmelzpunkt lag bei 213°. Die Säure ist in Wasser unlöslich, beim Kochen zersetzt sie sich in Anilin und Phosphorsäure. Schneller wird die Zersetzung durch Säuren bewirkt, während sie in alkalischer Lösung als Salz sehr beständig ist; eine solche Lösung kann lange gekocht werden, ohne dass sich Phosphorsäure und Anilin bilden.

Bestimmung von C und H.

0,2120 g Substanz gaben 0,4494 g CO_2 und 0,1260 g H_2O. Hieraus berechnet sich ein Gehalt von

	Die Theorie verlangt
C = 57,81 %	58,07 %
H = 5,31 %	5,2 %.

Dianilin-n-phosphinsaures Kupfer.

$$\left[(C_6H_5NH)_2P\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{matrix}\right]_2 Cu.$$

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung diente das Ammonsalz in schwach ammoniakalischer Lösung. Auf Zusatz von schwefelsaurer Kupferlösung schied sich sofort ein hellblauer Niederschlag ab, der beim Kochen mit viel Wasser sich wieder löste. Beim Erkalten schieden sich kleine hellblaue Tafeln aus, die kein Krystallwasser enthielten.

Eine Kupferbestimmung gab folgende Zahlen: 0,4618 g Substanz gaben 0,0535 g CuO, entsprechend einem Gehalte von 11,40 % Cu. Nach der Theorie muss Dianilin-n-phosphinsaures Kupfer enthalten 11,29 %. Es war also in der That ein Salz obiger Zusammensetzung entstanden.

Dianilin-n-phosphinsäurephenylester.

$$\begin{matrix}C_6H_5NH\\ C_6H_5NH\end{matrix}\!\!>P\begin{matrix}=O\\ \diagdown OC_6C_5.\end{matrix}$$

Die Darstellung dieses Esters wurde mit Hülfe des Dianilin-n-oxychlorphosphins in ähnlicher Weise ausgeführt, wie bei der primären Verbindung. Die Veresterung geht wie dort auch hier vor sich, jedoch bedeutend langsamer. Eine Molekül wasserfreies Phenol wurde mit einem Molekül Dianilin-n-oxychlorphosphin im Oelbade auf 200° C. erhitzt. Salzsäuregas entwich dabei lebhaft, und nach einer halben Stunde war die Veresterung beendet. Das syrupförmige Endproduct wurde, nachdem es etwas erkaltet war, mit dem gleichen Volumen Alkohol gemischt und der Krystallisation überlassen. Schon beim Erkalten schossen kleine, tafelförmige Krystalle an, und nach ein bis zwei Stunden war die Krystallisation be-

endet. Die Krystalle wurden auf Thonscherben getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Ester ist in Aether, Alkohol und Chloroform leicht, in Wasser und Benzol unlöslich. Beim Kochen mit Alkalien und Säuren wird er nicht verseift. Der Schmelzpunkt liegt bei 125° C.

Bestimmung von C und H.

0,2155 g Substanz gaben 0,5235 g CO_2 entsprechend einem Gehalte von

C = 66,45 % Berechnet 66,6 %

und 0,1025 g H_2O =

H = 5,28 % „ 5,24 %.

Einwirkung von Anilin auf das Anilin-n-oxychlorphosphin.

Der Versuch, durch Einwirkung von zwei Molekülen freiem Anilin auf ein Molekül Anilin-n-oxychlorphosphin nach folgender Gleichung

$$2\,C_6H_5NH_2 + C_6H_5NHPOCl_2 = (C_6H_5NH)_2POCl + C_6H_5NH_2HCl$$

zu dem Dianilin-n-oxychlorphosphin zu gelangen und so aus dem leicht rein und in grossen Mengen zu erhaltenden Anilin-n-oxychlorphosphin eine gute Ausbeute von Dianilin-n-oxychlorphosphin zu bekommen, scheiterte an der energischen Einwirkung der beiden Körper. Schon beim Zusammenbringen in der Kälte begann unter starker Selbsterwärmung eine heftige Reaction, indem zuerst kein Salzsäuregas entwich, sondern sich im Sinne obiger Gleichung salzsaures Anilin bildete. Sehr bald aber trat durch die starke Erwärmung eine Zersetzung des gebildeten salzsauren Anilins ein und Salzsäuregas entwich.

Unterbrach ich bald nach der Selbsterwärmung die Reaction durch Eingiessen des Reactionsgemisches in kaltes Wasser, so erhielt ich zwar etwas Dianilin-n-oxychlorphosphin, die Ausbeute war aber sehr gering. Als Hauptproduct war dagegen das bereits von A. Michaelis

und von Soden näher untersuchte Orthophosphorsäureanilid

$$PO(C_6H_5NH)_3$$

entstanden. Derselbe Körper wurde durch Einwirkung von 4 Molekülen Anilin auf das Anilin-n-oxychlorphosphin erhalten.

$$C_6H_5NH\,PO\,Cl_2 + 4\,C_6H_5NH_2 = (C_6H_5NH)_3\,PO + 2\,C_6H_5NH_3Cl.$$

Ein Vergleich meines so erhaltenen Körpers mit dem von Soden durch Einwirkung von Anilin auf Phosphoroxychlorid erhaltenen Körper zeigte die Identität beider.

Das Orthophosphorsäureanilid krystallisirt aus kochendem Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, in langen dünnen, glänzend weissen, sternförmig gruppirten Nadeln oder auch in compacten rhombischen Prismen, die sich an der Luft leicht röthlich färben. An der Luft werden sie leicht glanzlos durch Aenderung ihrer Krystallform. In verdünnter Salzsäure, Natronlauge und Wasser ist es unlöslich, wenig in Aether und Chloroform, leichter in Eisessig und Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 208°.

Bestimmung von C und H.

0,2745 g Substanz gaben 0,6715 g CO_2 und 0,1427 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C = 66,71 %.	66,87 %.
H = 5,77 %.	5,68 %.

Einwirkung von Para-Toluidin auf das Anilin-n-oxychlorphosphin.

Aehnlich wie das Orthophosphorsäureanilid, konnte ich ein Orthophosphorsäuremonoanilidtoluid

$$O = P \begin{matrix} C_6H_5NH \\ (C_6H_4CH_3NH)_2 \end{matrix}$$

darstellen, indem ich vier Moleküle trockenes Para-Toluidin in einem Kölbchen verflüssigte und darauf ein Molekül Anilin-n-oxychlorphosphin hinzusetzte. Es trat sofort leb-

hafte Reaction und weitere Erwärmung des Gemisches ein, so dass schon nach kurzer Zeit die Reaction vollendet war. Zur Entfernung des salzsauren Para-Toluidins wurde das Product wiederholt mit Wasser ausgekocht und der harzartige Rückstand in Alkohol durch Erwärmen gelöst. Nach einiger Zeit erstarrte die ganze Lösung zu einem Brei dünner, seidenglänzender, filziger Nadeln, die durch Absaugen von der Mutterlauge befreit wurden. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol waren sie rein und besassen den Schmelzpunkt 168°.

Gegen Säuren und Alkalien ist die Verbindung ebenso beständig, wie die entsprechende des Anilins.

Bestimmung von C und H.

0,2260 g Substanz gaben 0,5639 g CO_2 und 0,1230 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von

	Die Theorie verlangt
C = 68,4 %	68,37 %
H = 6,04 %	6,26 %.

Einwirkung von Salpetersäure auf das Orthophosphorsäuremonoanilid-toluid.

Zur Nitrirung obiger Säure musste eine milde Methode in Anwendung gebracht werden, da rauchende Salpetersäure die Verbindung plötzlich unter heftigem Aufschäumen spaltet in Nitroanilin, Nitrotoluidin und Phosphorsäure. Ich löste deshalb die Verbindung in Eisessig und gab etwa ein gleiches Volumen starker Salpetersäure hinzu. Schon bei gewöhnlicher Temperatur ging die Einwirkung langsam vor sich, indem sich die Flüssigkeit erst gelb, dann bräunlich färbte; später wurde die Einwirkung durch sehr vorsichtiges Erwärmen etwas beschleunigt. Die Reaction war dann bald beendet. Beim Erkalten schieden sich langsam kleine gelbe Nadeln aus, die mit Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 220° C. Die Krystalle verpuffen beim Erhitzen, sie sind unlöslich in Wasser, verdünnten

Säuren und Laugen, kaum löslich in Aether, leicht dagegen in Chloroform.

Stickstoffbestimmung.

0,1125 g angewandter Substanz gaben 0,0191 g N, entsprechend einem Gehalte von 17,42 % N, die Theorie verlangt 17,28 % N. Nach diesem Ergebniss ist die vorliegende Verbindung das

Orthophosphorsäuretrinitromonoanilid-para-toluid.

$$O = P \begin{cases} NH\,NO_2\,C_6\,H_4 \\ NH\,C_6\,H_3\,NO_2\,CH_3. \end{cases}$$

Einwirkung von Ortho-Toluidin auf das Anilin-n-oxychlorphosphin.

$$O = P \begin{cases} NH\,C_6\,H_5 \\ NH\,C_6\,H_4\,CH_3\ 1.2 \\ NH\,C_6\,H_4\,CH_3. \end{cases}$$

Die Darstellung und der Verlauf der Reaction ist der gleiche wie bei der Para-Verbindung, nur thut man gut, das Ortho-Toluidin vorher frisch zu destilliren, weil sonst das Reactionsproduct leicht röthlich gefärbt und dann schwer rein zu erhalten ist. Auch beginnt die Krystallisation sehr schwer, oft erst nach einigen Tagen, dann aber erstarrt die ganze Masse zu einem Brei feinfilziger, seidenglänzender Nadeln, die der Para-Verbindung sehr ähnlich sehen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 201°.

Nach folgender Analyse war die Verbindung ein

Orthophosphorsäuremonoanilid-o-toluid.

Bestimmung von C und H.

0,2195 g Substanz gaben 0,5535 g CO_2, hieraus berechnet sich — Die Theorie verlangt

C = 68,75 % — 68,47 %

und 0,1195 g H_2O,

H = 6,04 %. — 6,26 %.

Des interessanten Vergleiches wegen führe ich einmal die verschiedenen Schmelzpunkte der bis jetzt bekannten Orthophosphorsäure-Anilide und -Toluide an.

Es schmilzt das:
Orthophosphorsäureanilid von Soden bei 208° C,
Orthophosphorsäureorthotoluid von P. Rudert bei 225° C,
Orthophosphorsäureparatoluid von P. Rudert bei 192° C.

Die von mir dargestellten schmelzen, und zwar das:
Orthophosphorsäuremonoanilidorthotoluid bei 201° C,
Orthophosphorsäuremonoanilidparatoluid bei 168° C.

Ferner schmelzen das später zu besprechende:
Orthophosphorsäuremonoorthotoluidanilid bei 175° C,
Orthophosphorsäuremonoparatoluidanilid bei 150° C.

Para-Toluidin-n-oxychlorphosphin.

$$C_6H_4CH_3NHP\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}.$$

Diese Verbindung wurde in derselben Weise wie die entsprechende des Anilins erhalten. Angewendet wurde chemisch reines salzsaures Toluidin, da bei Anwendung des käuflichen technischen Productes sich leicht ein gelber Farbstoff bildet, der nur schwierig zu entfernen ist. Ein Molekül salzsaures Para-Toluidin wurde mit zwei Molekülen Phosphoroxychlorid im Wasserbade 36 Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit war völlige Verflüssigung und Zersetzung des salzsauren Salzes eingetreten. Die dicke ölige Masse wurde dann mit Petroleumäther übergossen und abgekühlt. Im Petroleumäther löst sich neben wenig Substanz hauptsächlich das Phosphoroxychlorid, so dass das gebildete Para-Toluidin-n-oxychlorphosphin bald auskrystallisirt. Der Krystallbrei wird abgesogen, mit Petroleumäther abgespült und aus heissem Benzol umkrystallisirt. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an, mit Combinationen von Prisma, Makropinakoid und Pyramide und einer zweiten stumpferen Pyramide. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 104°. Sie sind in Benzol oder Chloroform leicht löslich, in Petroleumäther schwerer. An der Luft oder unter Wasser zersetzen sie sich weit langsamer als das Anilid. Eine Destillation gelang auch hier nicht.

Phosphorbestimmung.

0,5015 g Substanz gaben 0,2445 $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend einem Gehalte von

P = 13,59 %. Berechnet 13,77 %.

Chlorbestimmung.

0,4880 g Substanz gaben 0,6160 g Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von

Cl = 32,02 %. Berechnet 31,8 %.

Para-Toluidin-n-phosphinsäure-Aethylester.

In völlig wasserfreiem Alkohol wurden einige Gramm des Mono-p-Toluidin-n oxychlorphosphins gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt. Die Veresterung begann sehr bald und sehr lebhaft, so dass die Reaction durch Entfernen der Flammeet was gemildert wurde, sie ging dann von selbst zu Ende. Sobald dieser Punkt eingetreten war, goss ich die Lösung des Esters in einen Scheidetrichter mit Wasser, in dem der Ester als schweres Oel zu Boden sank. Am besten wird er dann mit Aether ausgeschüttelt, die Lösung über kohlensaures Kali getrocknet und verdunstet. Der Ester hinterbleibt hierbei in Form zarter, weisser, federförmiger Krystalle, die sich an der Luft leicht gelblich färben. Der Ester ist in Wasser, Benzol und Petroläther unlöslich, leicht in Aether, Alkohol und Chloroform. Beim Kochen mit verdünnten Säuren und Laugen wird er bald verseift. Der Schmelzpunkt liegt bei 98° C.

Bestimmung von C und H.

0,1875 g Substanz gaben 0,3782 g CO_2 und 0,1306 g $H_2 O$, entsprechend einem Gehalte von

Gefunden:	Berechnet:
C = 54,35 %	54,32 %
H = 7,70 %.	7.4 %.

Para-Toluidin-n-phosphinsäure-Phenylester.

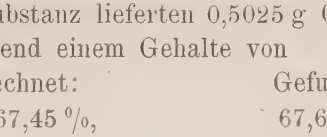
Die Veresterung des Phenols mit dem Para-Toluidin-n-oxychlorphosphin gelingt ebenso leicht wie beim Anilin, wenn man zwei Moleküle entwässertes Phenol mit einem Molekül Para-Toluidin-n-oxychlorphosphin im Oelbade von 200° erwärmt. Die Veresterung erfolgt alsbald sehr lebhaft, indem viel Salzsäuregas entweicht. Nach einer halben Stunde ist die Veresterung beendet. Das zurückbleibende dicke Reactionsproduct löste ich am besten in Alkohol. Schon beim Erkalten krystallisirte der Ester in kleinen sechsseitigen Tafeln aus, die durch nochmaliges Umkrystallisiren rein erhalten wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 134°. Sie sind, ausser in Alkohol, in Aether und Chloroform leicht, in Wasser unlöslich, Säuren und Alkalien verseifen den Ester nicht. Bei der Destillation zerfällt er, indem der Geruch nach Phenol auftritt.

Bestimmung von C und H.

0,2025 g Substanz lieferten 0,5025 g CO_2 und 0,1015 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,45 %,	67,66 %,
H = 5,35 %.	5,57 %.

Para-Toluidin-n-phosphinsäure-para-Kresylester.



Im Gegensatz zum leicht reagirenden Phenol geht die Veresterung mit Para-Kresol etwas träger vor sich. Man muss deshalb etwas höhere Temperatur anwenden, wobei leicht ein Theil des Para-Toluidin-n-oxychlorphosphins zersetzt wird. Die Darstellung ist sonst die gleiche wie

beim Phenolester. Aus Alkohol krystallisirt der Ester in Form kleiner prismatischer Nadeln, die den Schmelzpunkt 161° besitzen. In Aether, Alkohol ist er leicht, in Benzol und Petroleumäther unlöslich. Durch verdünnte Säuren oder Laugen wird er nicht verseift. Eine Destillation im luftverdünnten Raum gelang auch hier nicht.

Bestimmung von C und H.

0,1434 g Substanz gaben 0,3818 g CO_2 und 0,0796 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,66 %	68,80 %
H = 6,1 %.	5,9 %.

Einwirkung von Anilin auf das Para-Toluidin-n-oxychlorphosphin.

Aehnlich dem Phosphorsäureanilid, versuchte ich eine entsprechende Verbindung durch Einwirkung von vier Molekülen Anilin auf ein Molekül Para-Toluidin-n-oxychlorphosphin zu erhalten. In der That reagiren beide Körper sehr leicht miteinander. Schon nach kurzer Zeit tritt so starke Selbsterwärmung auf, dass später eine geringe Erwärmung genügt, um die Reaction zu vollenden. Die feste, harzartige Masse wird mehrere Male mit heissem Wasser ausgekocht, bis alles salzsaure Anilin entfernt ist, da sonst schwer eine Krystallisation eintritt. Der zurückbleibende krümelige, weisse Rückstand wird in Alkohol gelöst und der Krystallisation überlassen. Nach einiger Zeit krystallisirte die neue Verbindung in kurzen, säulenartigen Krystallen aus. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2015 g Substanz lieferten 0,5015 g CO_2 und 0,1010 g H_2O, gleich einem Gehalte von:

Gefunden:	Berechnet:
C = 67,85 %	67,65 %
H = 5,57 %.	5,9 %.

Die Theorie verlangt für ein Orthophosphorsäuremono-p-Toluid-Anilid

$$O = P \begin{cases} NHC_6H_4CH_3 \\ NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

67,65 % C und 5,90 % H, es geht daher aus der Analyse hervor, dass in der That obige Verbindung entstanden war. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 168° C.

Di-para-Toluidin-n-oxychlorphosphin.

$(C_6H_4CH_3NH)_2POCl$.

Nach P. Rudert entsteht das Chlorid der Di-para-toluidophosphorsäure, indem man 60,0 g entwässertes Toluidin im geschmolzenen Zustande in 30,0 g Phosphoroxychlorid eintropfen lässt. Hierbei macht sich unter Erstarren der Masse eine heftige Reaction geltend. Das Endproduct wird mit salzsäurehaltigem Wasser wiederholt ausgekocht und demselben schliesslich mit Natronlauge das Chlorid durch Ueberführung in die Säure entzogen. Das freie Chlorid konnte P. Rudert nicht isoliren.

Da das obige Verfahren zur Darstellung grösserer Mengen nicht geeignet war, so verfuhr ich zur Darstellung des Di-para-Toluidin-n-oxychlorphosphins genau wie beim Anilin. Zwei Theile entwässertes salzsaures Para-Toluidin wurden mit einem Theil Phosphoroxychlorid — es entspricht dieses ungefähr dem Molekularverhältniss — achtundvierzig Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die Reaction ging etwas langsamer wie beim Anilin vor sich, doch war auch hier nach dieser Zeit meist Verflüssigung der ganzen Masse eingetreten. Dem Reactionsgemische wurden zuerst ca. 50 % Mono-p-Toluidin-n-oxychlorphosphin mittelst Benzol entzogen; der Rückstand wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht und die zurückbleibende harzartige Masse in heissem Alkohol gelöst. War die Lösung gesättigt, so krystallisirte schon während des Erkaltens das Di-para-Toluidin-n-oxychlor-

phosphin in kleinen spitzen Nadeln aus. Sie besitzen den Schmelzpunkt 210°. Die Verbindung ist in Aether unlöslich, ebenso in Benzol und Chloroform. Alkalien führen sie in die Salze der Di-para-Toluidin-n-phosphinsäure über.

Chlorbestimmung.

0,2115 g Substanz gaben 0,1083 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von 12,29 % Cl, berechnet = 12,05 % Cl.

Phosphorbestimmung.

0,3850 g Substanz lieferten 0,1405 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 10,2 % P, die Theorie verlangt 10,5 % P.

Di-para-Toluidin-n-phosphinsäure.

$$(C_6H_4CH_3NH)_2P\begin{matrix}=O\\ -OH\end{matrix}.$$

Die Säure ist bereits von P. Rudert in Form eines weissen Pulvers, das den Schmelzpunkt 124° C besass, erhalten worden. Da ich das zugehörige Chlorid in reiner Form isolirt hatte, so war es leicht, durch Zersetzung desselben mit heisser Natronlauge, das Natriumsalz der Di-para--Toluidin-n-phosphinsäure zu erhalten. Die Lösung dieses Salzes wurde schwach mit Salzsäure angesäuert und stark gerührt. Hierbei schied sich die Säure sehr bald in Form silberglänzender Schuppen aus. Nach dem Trocknen besassen sie den Schmelzpunkt 170°.

In Aether, Benzol und Chloroform ist die Säure unlöslich, in Alkohol, Eisessig ist sie nur unter Zersetzung löslich. Die alkalische Lösung ist dagegen auch beim Kochen sehr beständig.

Bestimmung von C und H.

0,2432 g Substanz gaben 0,5390 g CO_2 und 0,1332 g H_2O, hieraus berechnet sich

	die Theorie verlangt
C = 60,71 %	60,43 % C
H = 6,15 %.	5,88 % H.

Di-para-Toluidin-n-phosphinsaures Kupfer.

Die Säure wurde in etwas überschüssigem Ammoniak

gelöst und zur Lösung schwefelsaures Kupfer hinzugefügt. Es entstand sofort ein grünblauer Niederschlag, der abfiltrirt und ausgewaschen wurde. In heissem Wasser war er schwierig löslich. Beim Erkalten krystallisirten kleine spitze Nadeln aus, die nach der Analyse folgende Zusammensetzung besassen:

$$\left[(C_6H_4CH_3NH)_2P\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{matrix}\right]Cu.$$

Bestimmung des Kupfers.

0,5314 g Substanz gaben 0,067 g Cu O = 10,17 % Cu, die Theorie verlangt 10,27 %.

Ortho-Toluidin-n-oxychlorphosphin.

$$C_6H_4CH_3NHP\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown Cl_2\end{matrix}.$$

Das Ortho-Toluidin-n-oxychlorphosphin entsteht ganz analog der Anilin- und Para-Toluidin-Verbindung. Die Anwendung von salzsaurem Salz bewährte sich auch hier aufs Beste, so dass die Anwendung desselben zur Darstellung der primären und secundären n-Oxychlorphosphine eine allgemeine Reaction zu sein scheint. Die Erhitzung musste beim Ortho-Toluidin etwas länger fortgesetzt werden, ich gebrauchte dazu 50 bis 60 Stunden, erhielt aber auch dafür eine quantitative Ausbeute. Die Krystalle sind denen des Para-Toluidin-n-oxychlorphosphins sehr ähnlich, es sind dicke, derbe, fast würfelige Krystalle, die in Petroläther beim Erwärmen ziemlich reichlich löslich sind. In Benzol und Chloroform lösen sie sich leicht, an der Luft oder unter Wasser werden die Krystalle nur langsam verändert. Der Schmelzpunkt liegt bei 91° C.

Eine Destillation im luftverdünnten Raume gelang nicht.

Bestimmung von Chlor.

0,3352 g Substanz gaben 0,4146 g Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von 31,5 % Cl, während die Theorie 31,6 % verlangt.

Phosphorbestimmung.

0,3344 g Substanz gaben 0,1630 g $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend einem Gehalte von 13,6 % P, die Theorie verlangt 13,77 % P.

Ortho-Toluidin-n-phosphinsäure-Aethylester.

Löst man Ortho-Toluidin-n-oxychlorphosphin in überschüssigen Alkohol, und erhitzt vorsichtig bis zum Sieden, so tritt ein lebhaftes Aufwallen der Lösung und damit Veresterung ein. Um die stürmische Reaction etwas zu mildern, unterlässt man weitere Erwärmung, die Reaction verläuft allein zu Ende.

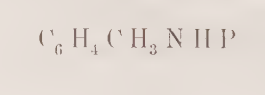
Die Lösung enthält jetzt neben dem Ester noch überschüssigen Alkohol und Salzsäure. Um sie davon zu befreien, giesst man die ganze Lösung in einen Scheidetrichter mit Wasser, schüttelt stark durch und entzieht dem Gemisch den Ester durch Aether. Die abgehobene Aetherschicht wird über kohlensaures Kali getrocknet und verdunstet. Sie hinterlässt dann den Ester in Form zarter, weisser Blättchen, die bei 95° schmelzen. Sie werden beim Kochen mit Wasser, verdünnten Säuren und Laugen nur schwer verseift. In Aether, Alkohol und Chloroform sind sie leicht, in Benzol und Petroleumäther dagegen unlöslich.

Bestimmung von C und H.

0,2813 g Substanz lieferten 0,5593 g CO_2 und 0,1960 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von

Gefunden:	Berechnet:
C = 54,32 %	54,2 %
H = 7,7 %.	7,47 %.

Ortho-Toluidin-n-phosphinsäure-Phenylester.



Der Ester wurde auf dieselbe Weise wie der Phenolester des Anilin-n-oxychlorphosphins erhalten, indem zwei Moleküle entwässertes Phenol mit einem Molekül Ortho-Toluidin-n-oxychlorphosphin eine halbe Stunde auf 200° im Oelbade erhitzt wurden.

Das Reactionsproduct ist oft durch Zersetzung des Ortho-Toluidin-n-oxychlorphosphins gefärbt, es wird deshalb in viel Alkohol gelöst und durch Kochen mit frisch geglühter Holzkohle entfärbt. Die farblose Lösung wird etwas eingedampft und der Krystallisation überlassen. Nach sehr kurzer Zeit krystallisiren grosse rhombische Tafeln aus, die den Schmelzpunkt 176° C besitzen. Der Ester ist in Alkohol und Aether leicht, schwieriger in Chloroform löslich. Durch Wasser, Alkalien und Säuren wird er nicht verseift.

Bestimmung von C und H.

0,2445 g Substanz gaben 0,5315 g CO_2 und 0,1405 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von

	Die Theorie verlangt
C = 59,34 %	59,1 %
H = 5,74 %.	5,60 %.

Ortho-Toluidin-n-phosphinsäure-para Kresylester.

Bei der Darstellung des Para-Kresolesters ist schon etwas höhere Temperatur nöthig, als beim Phenolester. Hierdurch tritt leicht eine Zersetzung des Ortho-Toluidin-n-oxychlorhposphins ein, so dass nach der Reaction etwas Para-Kresol im Ueberschuss ist. Da bei Gegenwart desselben der Ester nur schwierig krystallisirt, so wird er am besten mit warmer Natronlauge behandelt und nachher ausgewaschen. Der harzartige Rückstand ist in Alkohol leicht löslich, beim Erkalten krystallisirt der Ester sehr

bald in Form kleiner Säulen, die den Schmelzpunkt 161° besitzen, aus. Den Lösungsmitteln gegenüber verhält er sich wie der entsprechende Ester des Para-Toluidin-n-oxychlorphosphins.

Bestimmung von C und H.

0,2151 g Substanz gaben 0,5428 g CO_2 und 0,1205 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von

	Die Theorie verlangt
C = 68,8 %	68,6 %
H = 6,22 %.	5,99 %.

Di-ortho-Toluidin-n-oxychlorphosphin.

$(C_6H_4CH_3NH)_2POCl$.

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf freies Ortho-Toluidin und nachheriges Erhitzen der fest gewordenen Masse am Rückflusskühler bis zum Schmelzen erhielt P. Rudert[1] eine violette glasige Masse, die bald zu einem undurchsichtigen Klumpen erstarrte. Er hatte so ein Gemisch des Orthophosphorsäure-o-Toluids mit einer geringen Menge des Di-o-Toluidin-n-oxychlorphosphins erhalten. Das freie Chlorid konnte er jedoch nicht isoliren.

Nach folgender Gleichung versuchte ich es auf dieselbe Weise, wie das Para-Toluidin-n-oxychlorphosphin zu erhalten.

$$2\,C_6H_4CH_3NH_2,HCl + POCl_3 = (C_6H_4CH_3NH)_2POCl + 4\,HCl.$$

Das salzsaure Ortho-Toluidin verhielt sich jedoch hierbei etwas verschieden. Trotz fünfzigstündiger ununterbrochener Erhitzung auf constantem Wasserbade am Rückflusskühler war es mir nicht möglich, irgend eine Spur des secundären n-Oxychlorphosphins zu erhalten. Nur die primäre Verbindung war entstanden, der Rest bestand aus unverändertem salzsauren Toluidin.

Ich sah mich deshalb gezwungen, einen anderen Weg

[1] Inaug.-Dissert. Rostock 1892.

einzuschlagen. Die beste und fast quantitative Ausbeute erhielt ich auf folgende Weise:

Zwei Moleküle entwässertes salzsaures Ortho-Toluidin wurden mit einem Molekül Pbosphoroxychlorid am Rückflusskühler im Paraffinbade von 150° erhitzt. Die Einwirkung begann mit der steigenden Temperatur bald, nach Verlauf von drei Stunden hatte sich die ganze Masse verflüssigt und war in einen dicken gelblichen Syrup übergegangen. Der Kolben wurde jetzt aus dem Paraffinbade gehoben und dem Erkalten überlassen. Der ganze Inhalt erstarrte bald zu einer harten gelbweissen Masse. Dieselbe wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht, um die letzten Reste von unverändert gebliebenem salzsauren Salz zu entfernen. Es ging jedoch wenig in Lösung. Der zurückbleibende weisse Rückstand wurde in soviel Alkohol gelöst, dass eine gesättigte Lösung entstand. Beim Ausgiessen derselben in flache Schalen krystallisirte sofort die ganze Lösung aus. Die Krystalle bildeten kleine spitze Nadeln, die zu dichten Drusen vereinigt waren. Der Schmelzpunkt lag bei 190°. Aether, Chloroform und Wasser löst die Krystalle nicht, leicht dagegen Alkohol, durch Alkalien werden sie gespalten.

Chlorbestimmung.

0,3173 g Substanz gaben 0,1580 g Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von 12,3 % Cl, die Theorie verlangt 12,05%.

Phosphorbestimmung.

0,5775 g Substanz gaben 0,2112 g $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend einem Gehalte von 10,24 % P, die Theorie verlangt 10,50% P.

Di-ortho-Toluidin-n-phosphinsäure.

$$\begin{matrix} C_6 H_4 C H_3 N H \\ C_6 H_4 C H_3 N H \end{matrix} > P \begin{matrix} = O \\ - O H. \end{matrix}$$

Auch diese Säure ist bereits von P. Rudert beschrieben worden. Er erhielt dieselbe aus dem Natriumsalz, durch Zersetzung desselben mit Salzsäure. Die

Säure ballte sich hierbei zu einem violetten Klumpen zusammen, der nach dem Zerreiben eine spröde Consistenz annahm. Nach mehrmaliger Auflösung der Säure in Ammoniak und Ausfällung mit Salzsäure erhielt er ein weisses krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 95°. Indem ich das auf obige Weise rein erhaltene Chlorid mit Natronlauge kochte, erhielt ich leicht das Natriumsalz der Säure. Dasselbe wurde in viel Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert. Es ist durchaus nothwendig, nur schwach anzusäuern, da bei grossem Säureüberschuss sofort Zersetzung der Säure eintritt.

Die Säure fällt beim Rühren sofort in silberglänzenden weissen Schuppen aus. Dieselben sind in Aether, Benzol und Chloroform unlöslich, Alkohol sowie Säuren lösen sie unter Zersetzung, die alkalische Lösung ist dagegen sehr beständig. Der Schmelzpunkt liegt bei 120° C.

Bestimmung von C und H.

0,2736 g Substanz gaben 0,6064 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 60,42 % C und 0,1665 g H_2O = 6,08 % H. Die Theorie verlangt 60,71 % C resp. 6,15 % H.

Di-ortho-Toluidin-n-phosphinsaures Kupfer.

$$\left(\begin{matrix} C_6H_4CH_3NH \\ C_6H_4CH_3NH \end{matrix}\right\rangle P \left\langle\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right)_2 Cu.$$

Zu einer schwach ammoniakalischen Lösung der Di-ortho-Toluidin-n-phosphinsäure wurde Kupfersulfatlösung zugesetzt und der entstandene grüne Niederschlag durch Kochen wieder gelöst. Beim Erkalten der Lösung schieden sich kleine blaugrüne Nadeln aus. Eine davon ausgeführte Kupferbestimmung gab folgende Zahlen:

Bestimmung von Cu als CuO.

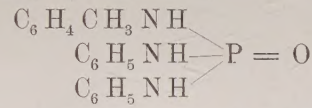
0,7120 g Substanz gaben 0,0941 g CuO, gleich 10,54 % Cu, die Theorie verlangt 10,27 %.

Einwirkung von Anilin auf das Ortho-Toluidin-n-oxychlorphosphin.

Wie das Anilin-n-oxychlorphosphin verhält sich auch

das Ortho-Toluidin-n-oxychlorphosphin bei der Einwirkung von Anilin. Vier Moleküle Anilin und ein Molekül Ortho-Toluidin-n-oxychlorphosphin, in der Kälte zusammengebracht, wirken sofort unter lebhafter Erwärmung auf einander ein. Nur gegen Ende der Reaction ist etwas Erwärmung nothwendig. Nach dem Erkalten wird die harte glasige Masse wiederholt mit Wasser ausgekocht und der harzige Rückstand in Alkohol gelöst. Aus der Lösung krystallisirte beim Erkalten das

Orthophosphorsäure-mono-o-Toluid-Anilid



aus. Dasselbe bildet kurze dicke Prismen, die den Schmelzpunkt 175° besitzen. In Eisessig, Alkohol und Aether ist die Verbindung löslich, in Wasser, Alkalien und Säuren erst bei längerer Einwirkung unter Zerfall.

Bestimmung von C und H.

0,3022 g Substanz gaben 0,7502 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 67,36 % C und 0,1525 g H_2O = 5,67 % H, die Theorie verlangt 67,65 % C resp. 5,39 % H.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium der Landesuniversität zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für sein mir bewiesenes Wohlwollen und seine freundliche Unterstützung, welche er mir während meiner Arbeit in reichem Masse zu Theil werden liess.